

量パーセントの過酸化水素と10ppmのフッ化水素酸を含むことを特徴とする請求項1に記載のエッチング水溶液。

【請求項9】0.01重量パーセント乃至15重量パーセントの硫酸と、

0.01重量パーセント乃至20重量パーセントの過酸化水素と、

0.1ppm乃至30ppmのオゾンとを含む、無機ポリマ残留物を除去するためのエッチング水溶液。

【請求項10】5ないし20ppmのオゾンを含むことを特徴とする請求項9に記載のエッチング水溶液。

【請求項11】(イ) 基体上に設けられたアルミニウム層又はアルミニウム合金層をエッチングするステップと、

(ロ) 0.01重量パーセント乃至15重量パーセントの硫酸と、0.1ppm乃至40ppmのフッ化水素酸と、0.01重量パーセント乃至20重量パーセントの過酸化水素とを含むエッチング水溶液により無機ポリマ残留物を除去するステップとを含むエッチング方法。

【請求項12】(イ) 基体上に設けられたアルミニウム層又はアルミニウム合金層をエッチングするステップと、

(ロ) 0.01重量パーセント乃至15重量パーセントの硫酸と、0.01重量パーセント乃至20重量パーセントの過酸化水素と、0.1ppm乃至100ppmのフッ化物含有化合物とを含むエッチング水溶液により無機ポリマ残留物を除去するステップとを含むエッチング方法。

【請求項13】上記フッ化物含有化合物が少なくとも8ppm、最大12ppmのフッ化水素酸の等価物を与えることを特徴とする請求項1又は請求項12に記載のエッチング方法。

【請求項14】1ないし10重量パーセントの硫酸を含むことを特徴とする請求項1又は請求項12に記載のエッチング方法。

【請求項15】上記フッ化物含有化合物はフッ化水素酸であることを特徴とする請求項12に記載のエッチング方法。

【請求項16】(イ) 基体上に設けられたアルミニウム層又はアルミニウム合金層をエッチングするステップと、

(ロ) 0.01重量パーセント乃至15重量パーセントの硫酸と、0.01重量パーセント乃至20重量パーセントの過酸化水素と、0.1ppm乃至30ppmのオゾンとを含むエッチング水溶液により無機ポリマ残留物を除去するステップとを含むエッチング方法。

【請求項17】5ないし20ppmのオゾンを含むことを特徴とする請求項16に記載のエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエッチング剤の組成に関し、特に以村の金属反応性イオン・エッチングプロセスに起因して残存する無機ポリマを除去することができる組成に関する。更に、本発明は本発明のエッチング剤組成を用いることにより、このようなポリマ残存物を除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】大型の集積回路における金属化のためにアルミニウム及びアルミニウム合金が用いられることが展々ある。アルミニウム合金は電気移動効果の可能性を低減するために少量の銅を含む合金である。電子移動ではデバイスに印加される電流がアルミニウム原子の移動を引き起こす。接触ホールに生じることがある電氣的スパイクの発生を最小にするために少量のシリコンまたはチタンがアルミニウムに添加されている。

【0003】金属化パターンを形成するために、一連の処理ステップが実施される。これには、アルミニウムを含む層を付着するステップ、このアルミニウム含有層をフォトレジスト・フィルムで被覆するステップ、例えば、フォトレジスト・フィルムの選択された部分にマスクまたは格子を通して光を露光する方法により、フォトレジスト・フィルムに所要の所定のパターンを作るステップ、用いられたレジストのタイプに応じてフォトレジスト・フィルムの露光部分または未露光部分を除

去するステップ、および最後に残ったフォトレジスト・フィルムによってマスクされていない領域にあるアルミニウム層またはアルミニウム合金層を除去するステップ、が含まれる。次に残存するフォトレジスト・フィルムが除去される。

【0004】更に具体的に述べると、半導体デバイスにおけるBEOL配線または相互接続のためのアルミニウム/銅金属線は反応性イオン・エッチング・プロセスによって現在が描かれる。このようなプロセスはアルミニウム/銅金属層をフォトレジストでパターン化し、次に、露光されたアルミニウム/銅層をエッチングにより取り除くために塩化銅系、HClガス、Cl₂、または塩素を含むその他の任意の反応性の種を用いる塩素を含む環境中で反応性イオン・エッチング(RIE)することを含んでいる。しかしながら、このようなエッチング・プロセスは金属線の周りに残留物を残し、これはアルミニウムの複合性の重合体酸化物がそれに含まれる塩素により無機マトリクスになったものから成る。これは一般に側壁ポリマ残留物と呼ばれ、この存在は雰囲気または温度などの環境に晒されたときにAl/Cu線の腐食のやっかいな原因となる。更に、微量の塩素でも長時間にわたってアルミニウム酸化物の不動態化層をブレークダウンしてその下のアルミニウムを腐食させる。フッ化物含有化合物、特にフッ化水素酸の使用は一般に金属線、特にアルミニウム、の品質を劣化させる傾向があるのでこれまででは避けられてきた。

【0005】更に、RIEプロセスの後、側壁ポリマが半導体ウエハー表面に残存する。ポリマ・レールとしても知られるこの側壁ポリマはその性質上無機物であり、アルミニウム、シリコン、チタン、酸素、炭素、及び塩素を含む種々の化学的成分を有する。これらの成分の各々は半導体ウエハー機械と反応し、または干渉する傾向があるので、この側壁ポリマを除去することが望ましい。事後の金属RIEクリーニング処理がクロム酸/過酸エッチングまたは溶剤ベースの化学的方法を用いて現在のところ行われている。しかしながら、溶剤ベースの化学的方法における1つの一般的な化学的成分はアミンであり、これはある種のフォトレジストに問題を生じることがある。ポリマ・レールを除去しようとする試みとして希硫酸および過酸化水素混合液に基づく解決策が導入されている。例えば、図1に示すように半導体チップのアレイ領域よりも密度の低い金属線を有する隔離された金属パッドがある領域、および酸化シリコンが支配的である周囲の領域において、現在の方法は完全に首尾良く行くものとはいえない。図1は本発明の溶液の使用が指示されるような状況を示す。

【0006】図1において、ウエハーはRIEプロセスを受けた後の状態で示されている。RIEプロセスの方向は矢印で示されている。図示の構造10は多層からなるものであって良い。例えば、酸化物層11、および導電層12が存在しても良い。RIEプロセスは導電層の部分を選択的に除去して酸化物層を露出する。従って、酸化物11の表面5には全くまたは少ししか残存物は残らない。この場合、RIEプロセスは矢印で示されたように表面5に向けられた。しかしながら、この構造10はその側壁13及び頂部14を覆う固体フィルム15を含むことがある。

【0007】このかわりに、図2に示すように、ポリマのエッチングを含まない処理ステップにはこのエッチング剤が役に立つ。例えば、酸化物層にはその前に形成されて充填されているバイア25がある場合がある。バイア25を充填する材料は導電性材料であるのが望ましい。バイアはウエハーの異なるレベル間の電気的連絡を与えることができる。本発明のエッチング溶液はバイア25まで開いているバイア20から多くのタイプの残留物質をクリーニングするためにも役に立つ。残留物質には、酸素、シリコン、炭素、および下にある導電層の要素が含まれるが、これらに限られるものではない。

【0008】従って、この側壁ポリマ残留物およびポリマ・レールを除去するための方法が望まれる。より一般的な方法の1つはクロム酸/過酸液を用いている。しかしながら、此の方法は何とか有効なだけである。更に、クロム酸/過酸液はアルミニウム、特に一般的に存在しているタングステン・スタッドの近くのアルミニウムを電気化学的にエッチしてアルミニウム金属層の劣化を生じる傾向がある。

【0009】従って、側壁ポリマおよびバイアの残留物を除去することができ、導電性材料、特にアルミニウム、を不所望な程度までエッチしないで側壁ポリマ残留物を除去するエッチング・プロセスを提供することが望まれる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、基体または導電性材料、特にアルミニウム線をその上に有する集積回路チップ、からポリマ残留物およびバイア残留物を有効に除去することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明はバイアの残留物を除去することができてしかもアルミニウム線またはその他の導電性材料から作られた線に有害な影響を与えないエッチング剤組成を提供する。更に、本発明のエッチング剤組成は環境的観点からも十分に受け入れられるものである。更に、このエッチング剤組成は、アレイ領域に比べてシリコン濃度が高いことがある隔離された領域にある金属線に付着した無機ポリマを除去するのに特に役に立つ。

【0012】本発明のエッチング剤組成は約0.01ないし約15重量パーセントの硫酸、約0.01ないし約20重量パーセントの過酸化水素または約1ないし約30ppmのオゾン、および約0.1ないし約100ppmのフッ化水素酸を含む水溶液である。

【0013】本発明のもう一つの側面は基体からポリマおよびバイア残留物を除去することに関するもので、これは約0.01ないし約15重量パーセントの硫酸、および約0.01ないし約20重量パーセントの過酸化水素または約1ないし約30ppmのオゾンを含む水溶液を基体に接触させることを含む。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のエッチング剤組成は約0.01ないし約15重量パーセント、好ましくは約1ないし約10重量パーセントの硫酸、約0.01ないし約20重量パーセントの過酸化水素、約0.1ないし約100ppmのフッ化水素酸または約0.1ないし約30ppm、好ましくは約5ないし約20ppmのオゾン、および実質的に水である残余を含む水溶液である。より好ましくは、この水溶液は約0.1ないし約100ppmのフッ化物含有化合物、好ましくはフッ化水素酸、を含む。フッ化物含有化合物がフッ化水素酸である必要はない。フッ化物含有化合物がエッチング剤組成に自由フッ化物を寄与することが必要である。フッ化物含有化合物がエッチング剤組成に少なくとも約8ppm、最大約12ppmのフッ化水素酸の等価物を寄与することができることが望ましい。本発明の好ましい組成は約8重量パーセントの硫酸、および約1.5重量パーセントの過酸化水素を含み、残余が実質的に水である水溶液であり、より好ましくは約10ppmのフッ化物含有化

合物、好ましくはフッ化水素酸、を含む。この組成は約35°Cの温度で用いられることが好ましい。本発明の別のより好ましい組成は、約9重量パーセントの硫酸、および約4重量パーセントの過酸化水素を含み、残余が実質的に水である水溶液であり、より好ましくは約10ppmのフッ化物含有化合物、好ましくはフッ化水素酸、を含む。この組成は約35°Cの温度で用いられることが好ましく、厚くてより頑固な側面ポリマを除去するのに特に好ましい。本発明のより好ましい更に別の組成は、約5重量パーセントの硫酸、約12重量パーセントの過酸化水素、および約10ppmのフッ化水素酸の水溶液である。使用される水は脱イオン水であるのが好ましい。

【0015】本発明のこれらのエッチング剤組成は、硫酸水溶液例えば9.8重量パーセント溶液と、過酸化水素水溶液例えば30重量パーセント溶液と、フッ化水素酸水溶液例えば49重量パーセント溶液とを混合し、これらの溶液を所望のパーセントの硫酸、過酸化水素、およびフッ化水素酸を与えるような量の水を加えることによって作ることができる。

【0016】オゾンを含む組成は所望量の硫酸および水を含む組成の水溶液にオゾン・ガスを吹き込むか、または氷の中に膜を通してオゾン・ガスを拡散し、それから硫酸を水に加えるか、或いはその他の適当な方法で作ることができる。

【0017】本発明のエッチング剤組成は反応性イオン・エッチングの後に残存する側面ポリマ残留物を除去し、また埋め込まれた塩素をすべて除去する。本発明のエッチング剤組成はパイアから酸素、炭素、シリコン、および下にある導電性材料を含むその他の残留物を除去するが、これらに限らずその他の材料も除去する。更に、本発明のエッチング剤組成は、たかだかアルミニウム／銅の線を中程度にエッチするだけである。フッ化水素酸はアルミニウム／銅をエッチすることが知られているので、エッチング溶液中の量は少量でなければならない。本発明のエッチング溶液中のフッ化水素酸の量が少量に保たれるならば（約40ppm以下）、アルミニウム／銅に与えるフッ化水素酸の有害な影響の可能性は最小となる。殆どの場合、タングステン・スタッドの近くでさえもアルミニウムのいかなる局所的エッチングの証拠も観察されていない。タングステンは、従来のクロム酸／硝酸浴を用いた場合、アルミニウムをエッチする際に酸媒として働くように思われる。これらは化学的機械的研磨ステップおよびその他のクリーニング処理ステップの後に残留物を除去しクリーニングするためにも用いることができる。

【0018】本発明のエッチング剤組成は、その後の腐食に対する不動態化層として働くアルミニウムの初期の先天的な酸化物を形成する結果をも生む。例えば、約

硫酸／過酸化物によるAl/Cuのエッチング率

2、0重量パーセントの硫酸、約1、0重量パーセントの過酸化水素および約10ppmのフッ化水素酸を含むエッチング剤組成を約35°Cで用いると、オーガ・スペクトルスコープで計測して3.0オングストロームの厚みの酸化物が得られる。

【0019】組成成分の上に述べた相対的量はポリマ残留物の再付着を防止する傾向を持つ。これはエッチング剤のpHを、アルミニウム酸化物種のゼータ電位の電荷と基体のシリコン酸化物表面とが表面同士の間で反撥作用を生じるようにすることにより生じる。所望のpHは上述の成分の量を観察することによって得られる。ゼータ電位は表面と溶液中のイオン、主として水素および水酸化物、との相互作用によって表面に生じる誘起電荷を反映する。ある溶液pHにおいて正味の表面電荷はゼロとなり、これはシリカに対して約pH2ないし3、アルミナに対して約pH9ないし10で生じる。pHがゼロ電荷のこの点よりも小さいときには表面上の電荷は正となる。酸媒体中で除去されるポリマ残留物の場合、酸化されたアルミニウム表面またはシリカ誘電体材料上の残留物の再付着傾向は減少する。これはどの表面も同じ極性の電荷を持ち、ゼータ電位も同じ極性となるからである。本発明において採用される温度（100ppm以下）のHF酸は、結果的に得られるエッチング溶液のpHに有意な変化をもたらさない。

【0020】本発明のエッチング剤は、ポリマまたはパイア残留物を除去しようとする場所で基体に任意公知の方法、例えば、浴に浸すか、アルミニウム鋼の線をその上に有する基体またはシリコン・ウエハーに組成物をスプレーするか、等により接触させるのに用いることができる。典型的には、組成物は約25ないし95°C、好ましくは約30ないし50°Cの温度で、約1ないし8分（典型的には約2分）の間スプレーされる。これに続いてウエハーは脱イオン水でリンスされ、その後乾燥されることができる。

【0021】本発明のプロセスは、アルミニウム／銅の側面ポリマ残留物と共に塩素が埋め込まれた材料を除去することでもできる。本発明により達成されるアルミニウム／銅の外形は従来のものより平滑であり、タングステン・スタッドの近くのアルミニウム／銅の線を電気化学的にエッチしたりエッチングを早めたりすることが実質上ない。

【0022】次の表1は本発明のエッチング剤組成を用いた場合のアルミニウム／銅の種々のエッチング率を示す。表1におけるパーセンテージは、9.8重量パーセントのH2SO4および30重量パーセントのH2O2（残余はH2O）に対する体積パーセントである。

【0023】

【表1】

Al / Cuサンプルのエッチング率（重量測定）

硫酸 (%)	過酸化水素 (%)	エッチング率 (A / 分)	温度 (°C)
2.5	2.5	51 / 116	35 / 45
2.5	5.0	57 / 109	35 / 45
5.0	2.5	68 / 148	35 / 45
5.0	5.0	59 / 136	35 / 45
7.5	5.0	78	35
7.5	7.5	77	35

エッチング率は温度と共に増大する。

【0024】次の表2は本発明のエッチング剤組成を用いた場合の0.5%の銅を含むアルミニウム合金の種々のエッチング率を示す。表2におけるパーセンテージは、98重量パーセントのH₂SO₄および30重量パー

セントのH₂O₂（残量はH₂O）に対する体積パーセントである。

【0025】

【表2】

硫酸／過酸化水素／フッ化水素によるAl / Cuのエッチング率
(重量測定)

H F (ppm)	エッチング率 (A / 分)
0	18
10	69
20	107
30	173

エッチング率は約35°Cにおいて30分のプロセス時間でエッチされたAl / Cuの総量を測定することにより評価された。表2をもたらしに用いられた溶液は約9重量パーセントの硫酸、および4重量パーセントの過酸化水素を含み、表の第1列に示された量のフッ化水素酸がこれに添加され、残量が実質的に水であった。

【0026】表1および表2において上に示したパーセンテージは例示的なものに過ぎず、本発明の範囲内でその他のものを同様に用いることができる。測定されたエッチング率はプロセス時間にわたってエッチされたAl / Cuの総量を平均することによって評価された。本明

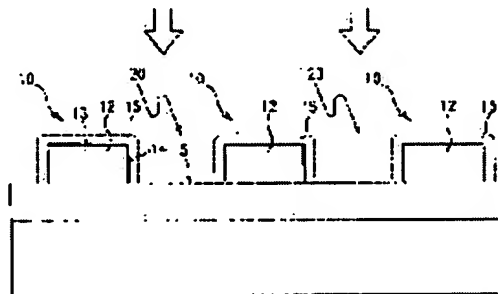
細書の開示において本発明の好適な実施例だけが示され、説明されたが、上に述べたように、本発明は種々の組合せおよび環境で使用でき、本明細書に記載された本発明の概念の範囲内で変更または修正されるものである。

【図面の簡単な説明】

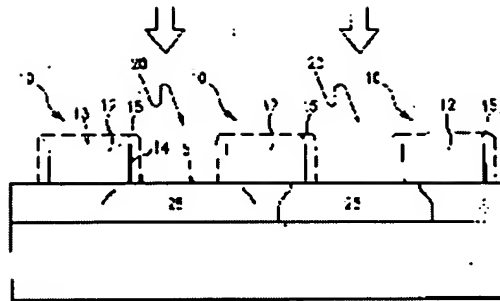
【図1】 本発明が解決しようとする問題を示す半導体デバイスの部分の断面図である。

【図2】 本発明が解決しようとする問題を示す半導体デバイスの部分の断面図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(73)特許権者 591209109

シーメンス・アクチエンゲゼルシャフト
SIEMENS AKTIENGESE
LLSCHAFT
ドイツ連邦共和国、80333 ミュンヘン、
ヴィッテルズバッハ・プラッツ 2

(72)発明者

ディビッド・リー・ラス
アメリカ合衆国12582、ニューヨーク州
ストームヴィレ、リッター・ロード 14

(72)発明者

ラビクマール・ラマチャンドラン
アメリカ合衆国12508、ニューヨーク州
ビーカン、ハドソン・ビュー・ドライブ
9

(56)参考文献

特開 平 3-208899 (J.P., A)
特開 平 8-250400 (J.P., A)
特開 平 4-234118 (J.P., A)

(58)調査した分野(Int.Cl.7, DB名)

H01L 21/304
H01L 21/306 - 21/308